

بررسی تأثیر یون‌های فلزی بر خواص نوری خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی تهیه شده از گونه‌های چوبی پهن برگ^۱

علی عبدالخانی^۲

سید احمد میر شکرایی^۲

چکیده

از خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی مخلوط پهن برگان شمال ایران پس از تیمار با مقادیر مختلف عامل کلیت ساز و رنگبری با پراکسید هیدروژن، با استفاده از آب بدون یون و آب حاوی یون‌های فلزی مختلف نظیر یون‌های Fe^{+2} ، Fe^{+3} ، Mn^{+2} ، Cu^{+2} و Al^{+3} و آب شیر ورق‌های کاغذ دست ساز تهیه شد. تأثیر افزودن DTPA به صورت اسپری بر روی نمونه‌های کاغذ دست ساز تهیه شده با یون‌های مختلف بررسی گردید. خواص نوری نمونه‌های کاغذ شامل روشنی ISO و مقدار جذب و پخش نور، قبل و بعد از کهنه‌سازی تسریع شده نوری تعیین شدند. نتایج حاصل نشان داد که یون‌های فلزی واسطه سبب تسریع در کاهش روشنی و افزایش مقدار جذب نور در نمونه‌های کاغذ می‌شوند و از این نظر یون Fe^{+2} بیشترین کاهش روشنی را سبب می‌شود. همچنین، این نتایج نشان دادند که اسپری کردن عامل کلیت ساز DTPA بر روی سطح کاغذ سبب کاهش چشمگیر اثر منفی یون‌های فلزی واسطه‌های بر روشنی ISO می‌شود.

واژه‌های کلیدی: خمیر کاغذ CMP پهن برگان، یون‌های فلزی، عامل کلیت ساز، کهنه‌سازی نوری تسریع شده، آب شیر، روشنی ISO ضریب K/S

^۱ - تاریخ دریافت: ۸۲/۸/۲۸، تاریخ پذیرش: ۸۳/۱/۱۷

^۲ - دانشیار گروه شیمی دانشگاه پیام نور (E-mail: mirshokr@pnu.ac.ir)

^۳ - دانشجوی کارشناسی ارشد علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

مقدمه

یون‌های فلزی در بسیاری از واکنش‌های اکسیداسیون شیمیایی و بیوشیمی شرکت می‌کنند (۱). این یون‌ها حتی در غلظت‌های بسیار کم، سبب واکنش‌های اکسیداسیون - احیایی می‌شوند که اهمیت قابل ملاحظه‌ای در فرایندهای رنگبری و تغییر رنگ خمیر کاغذ دارند (۲ و ۳). الیاف خمیر کاغذ دارای قابلیت تبادل یون هستند و اکثر یون‌های فلزی پیوندهای مستحکمی را با الیاف تشکیل می‌دهند (۳). منشا یون‌های فلزی در خمیر کاغذ می‌تواند از خرده چوب، تجهیزات و یا آب فرایند باشد.

فرایند تغییر رنگ خمیر کاغذهای پربازده، در اثر واکنش‌های گروه‌های رنگساز بالقوه موجود در لیگنین یا تغییرات آنها در طی خمیر کاغذ سازی و ذخیره‌سازی صورت می‌گیرد (۴). یون‌های فلزی سنگین، مواد استخراجی و دیگر اجزای چوب، مواد افزودنی، تحت شرایط نامطلوب وارد واکنش‌هایی می‌شوند که سبب زرد شدن خمیر کاغذ و محصولات لیگنو سلولزی می‌شوند (۱).

حضور برخی یون‌های فلزی همچون آهن و مس، در خمیر کاغذهای پربازده رنگبری شده سبب کاهش قابل ملاحظه روشنی می‌شود (۵ و ۸). این پدیده در اثر تشکیل کمپلکس‌های رنگی است که بین یون‌های فلزی و لیگنین ایجاد می‌گردد (۳ و ۸). علیرغم پیشرفت‌های زیادی در زمینه شناخت واکنش‌های زرد شدن کاغذ صورت گرفته است (۴)، اما به نظر می‌رسد برای توضیح بیشتر این پدیده تحقیقات بیشتری مورد نیاز است. بر این اساس، روش‌های متعددی برای تثبیت روشنی کاغذ پیشنهاد شده است. برخی از این روش‌ها شامل به کارگیری افزودنی‌های سولفور (۶) یا اسید اسکوربیک (۷)، استیل‌اسیون (۲۷)، متیل‌اسیون (۱۸ و ۱۷) و کاهش با سدیم بوروهیدرید (۷) می‌باشد. در این تحقیق، اثر یون‌های فلزی بر خواص نوری خمیر کاغذ CMP مخلوط گونه‌های پهن برگ بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که یون‌های فلزی اثر بسیار مهمی بر خواص نوری خمیر کاغذ CMP دارند.

مواد و روش‌ها

خمیر کاغذ مورد آزمایش از نوع خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی (CMP) بود که از مخلوط گونه‌های پهن برگ تولید شده و از کارخانه چوب و کاغذ مازندران دریافت گردید. این خمیر کاغذ عمدتاً از مخلوط گونه‌های راش، انجیلی، ممرز و صنوبر تهیه شده است، مشخصات خمیر کاغذ دریافتی به صورت زیر است:

درجه روانی	410	mICSF
وزن مخصوص (شاخص حجمی)	28	Cm ³ /g
شاخص پارگی	26	mNm ² /g
شاخص ترکیدن	0.35	kPam ² /g
روشنی	66	TAPPI درصد

خمیر کاغذ دریافت شده از کارخانه، پیش از رنگبری، تحت یک مرحله پیش‌تیمار با DTPA قرار گرفت. مرحله کلیت سازی درون کیسه‌های پلاستیکی و تحت شرایط زیر انجام گردید:

دما	درجه سانتیگراد	60
DTPA	درصد	0.5
PH	-	5.8
درصد خشکی خمیر	-	2
زمان	دقیقه	30

پس از کلیت کردن با DTPA، خمیر به وسیله پراکسید هیدروژن تحت شرایط زیر رنگبری گردید.

دما	درجه سانتیگراد	60
درصد خشکی	-	2 درصد
زمان	ساعت	2
پراکسید هیدروژن	درصد	1-5
NaOH/H ₂ O ₂	-	0.8
سیلیکات سدیم	درصد	3

پس از رنگبری، pH خمیر کاغذ به وسیله اسید سولفوریک به ۵ رسانده شد، تا باقیمانده پراکسید هیدروژن مصرف گردد. از خمیرهای تهیه شده، ورق کاغذهای دست ساز تهیه گردید. برای ساخت کاغذهای دست ساز از آب مقطر، آب دارای یون‌های فلزی و آب شیر طبق استاندارد T2720m-92 استفاده شد. پس از ساخت کاغذهای دست ساز، DTPA در یک روش جدید به صورت اسپری بر روی سطح خمیر پاشیده شد. pH محلول DTPA

تجزیه و تحلیل آماری داده ها با استفاده از نرم افزار SAS در قالب طرح بلوک‌های کاملاً تصادفی انجام گردید. برای تفکیک میانگین‌ها و بررسی اثرهای متقابل، به ترتیب از آزمون چند دامنه‌ای دانکن و آزمایش‌های فاکتوریل استفاده شد.

نتایج

کاهش روشنی خمیر کاغذ CMP رنگبری شده با یک مرحله پراکسید هیدروژن در مقادیر ۱ تا ۵ درصد در جدول (۱) نشان داده شده است. جدول (۱) نشان می‌دهد که روشنی کاغذهای دست ساز تهیه شده با خمیر رنگبری شده و آب مقطر تقریباً ۳ واحد در مقیاس ISO از کاغذهای تهیه شده با آب شیر بیشتر است. اختلاف در مقدار روشنی کاغذهای تهیه شده از خمیر کاغذ رنگبری نشده و آب مقطر یا آب شیر در حدود ۱/۵۵ درصد در مقیاس ISO می‌باشد. به علاوه مقدار تغییر رنگ در اثر تیمار کهنه‌سازی نوری تسریع شده برای خمیر کاغذهای تهیه شده با آب شیر بیشتر از خمیر کاغذهای تهیه شده با آب مقطر است. شکل (۱) نشان می‌دهد که اسپری DTPA به صورت محلول بر سطح کاغذهای دست‌ساز می‌تواند تغییر رنگ در اثر یون‌های فلزی را جبران کند و سبب افزایش روشنی شود. همچنین مقدار ۰/۵ درصد DTPA می‌تواند تمام تغییر رنگ ناشی از فلزات واسطه بازیابی کند.

نسبت مقدار جذب به پخش نور (K/S) در طول موج ۴۵۶ نانومتر برای یون‌های مختلف در زمان‌های مختلف تیمار نوری در جدول (۲) نمایش داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که تاثیر یون Fe^{+2} بر مقدار تغییر رنگ در مقایسه با یون‌های دیگر، بیشتر است. مقدار K/S برای Fe^{+2} قبل از تیمار نوری در حدود ۰/۰۶۲ است که پس از ۵۵ ساعت تیمار نوری به ۰/۲۱ می‌رسد که در واقع بیشترین تغییر رنگ مشاهده شده در بین نمونه‌هاست. جدول (۲) نشان می‌دهد که اسپری ۰/۵ درصد DTPA بر

در حدود ۵/۵ تا ۶ تنظیم گردید. مقدار DTPA اسپری شده بر اساس مقدار عامل کلیت ساز استفاده شده برای اسپری کردن و غلظت آن تعیین گردید. کاغذهای تهیه شده در دمای ثابت و رطوبت محیط خشک شدند. سپس روشنی ISO، رنگ و پایداری آنها به ترتیب طبق استانداردهای T260om-92 و T524om-94، T452om-92 اندازه‌گیری و تعیین شدند. برای تهیه محلول یون‌های فلزی از نمک‌های زیر استفاده شد:

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ، $Cu SO_4 \cdot 5H_2O$ ، $MnSO_4 \cdot H_2O$

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ، $AlCl_3 \cdot 5H_2O$

غلظت این یون‌ها بر اساس مقدار متداول‌شان در آب مصرفی کارخانه به صورت جدول زیر تنظیم شد:

Fe^{+3}	Fe^{+2}	Cu^{+2}	Al^{+3}	Mn^{+2}
۱ ppm	۰،۳ ppm	۰،۱ ppm	۲۵ ppm	۱ ppm

برای اندازه‌گیری خواص نوری کاغذها از دستگاه اسپکتروفتومتر از نوع Technibritemiro TB- IC استفاده شد. آزمون‌های کهنه‌سازی نوری تسریع شده و به منظور بررسی پایداری روشنی، از شش عدد لامپ UV از نوع black light ساخت شرکت Phillips و چهار عدد لامپ فلورسنت سنت معمولی استفاده شد. دامنه طول موج خروجی در حدود ۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر بود. تیمارهای نوری تا مدت ۵۵ ساعت انجام شد و اندازه‌گیری‌ها در فاصله‌های صفر، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۵۵، ۷۰ ساعت انجام گرفت. اندازه‌گیری کمی تغییر رنگ به وسیله معادلات کیوبلکا- مانک و تعیین عدد PC انجام شد (۲).

$$F(K_{\infty}) = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

$$PC = 100 [F(R_{\infty})_{after} - F(R_{\infty})_{before}]$$

که در این معادلات:

k: ضریب جذب نور،

s: ضریب پخش نور،

R_{∞} : مقدار روشنی بر حسب درصد (ISO) می‌باشد.

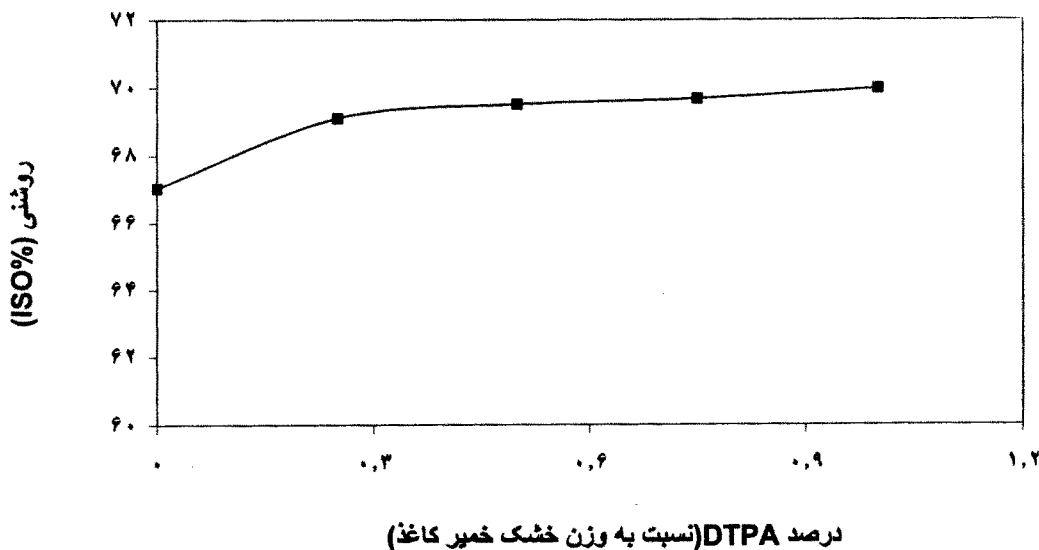
برای بررسی خواص نوری، فاکتورهای روشنی ISO و ضرایب جذب و پخش نور اندازه‌گیری شدند.

جدول ۱- اثر آب شیروآب مقطر بر کاهش روشنی خمیر کاغذ CMP رنگبری شده با پروکسید هیدروژن در اثر نور

کاغذهای دست ساز تهیه شده با آب مقطر			کاغذهای دست ساز تهیه شده با آب شیر			مقدار
P.C	پس از کهنه	قبل از کهنه	PC	پس از کهنه	قبل از کهنه	H2O2 درصد
	سازی نوری	سازی نوری		سازی نوری	سازی نوری	
-	-	52.9	-	-	67.89	۰
۱۹.۳	۴۵.۷۲	60.54	۲۲.۱	۴۲.۹۸	57.57	۱
۲۰.۲	۴۶.۶۸	63.83	۲۳.۱	۴۴.۱۶	61.37	۲
۲۱.۸	۴۶.۹۴	67.04	۲۳	۴۵.۲۳	63.95	۳
۲۱.۸	۴۷.۴	68.33	۲۲.۵	۴۶.۳۷	66.41	۴
۲۱.۴	۴۷.۹	69.1	۲۳.۴	۴۶.۲۱	67.37	۵

نشان می‌دهد که یون آلومینیم تاثیر زیادی بر تغییر رنگ و کاهش روشنی ندارد و حتی در بعضی موارد مقدار روشنی را به مقدار جزئی افزایش می‌دهند.

سطح کاغذ قبل از تیمار کهنه‌سازی می‌تواند مقدار K/S را به ۰/۰۲ کاهش دهد. در این شرایط K/S پس از ۵۵ ساعت تابش به ۰/۱۵ می‌رسد که نسبت به نمونه اول تغییر رنگ بسیار کمتری را نشان می‌دهد. به علاوه نتایج



شکل ۱- کاهش افت روشنی بوسیله اسپری کردن محلول DTPA بر روی کاغذهای دست ساز تهیه شده با آب شیر (خمیر کاغذ CMP)

جدول ۲- اثر اسپری کردن DTPA بر پایداری روشنی (k/s) در ۴۵۶ نا نومتر (کاغذهای دست ساز تهیه شده با آب شیر و آب حاوی یون‌های

مختلف

غلظت یون	DTPA درصد	*	۱۵ ساعت	۳۱ ساعت	۳۵.۵ ساعت	۵۰ ساعت	۵۵ ساعت
			۰.۰۶۱۷	۰.۰۷۶۸	۰.۰۸۲۴	۰.۰۹۴۵	۰.۰۹۸۵
Al+3 ۲۵ppm	۰.۲۵	۰.۰۲۴۶	۰.۰۶۵	۰.۰۸۱۵	۰.۰۸۷۴	۰.۰۹۷۴	۰.۱۰۱۶
	۰.۵	۰.۰۲۴۴	۰.۰۶۴۵	۰.۰۸۳۱	۰.۰۸۸۸	۰.۱۰۰۹	۰.۱۰۵۱
	۰.۷۵	۰.۰۲۵۹	۰.۰۶۵۵	۰.۰۸۲	۰.۰۸۸۳	۰.۰۹۸۳	۰.۱۰۲۹
	۱	۰.۰۲۵۶	۰.۰۶۹۸	۰.۰۸۶۶	۰.۰۹۴۴	۰.۱۰۷۲	۰.۱۱۰۹
		۰.۰۶۲	۰.۱۱۳	۰.۱۶۵۷	۰.۱۷۶۹	۰.۲۰۹۱	۰.۲۱۹۵
Fe+2 ۰.۲ppm	۰.۲۵	۰.۰۲۹	۰.۰۹۲	۰.۱۲۰۷	۰.۱۲۳	۰.۱۴۲	۰.۱۴۴۱
	۰.۵	۰.۰۲۱۹	۰.۰۹۵۳	۰.۱۲۶	۰.۱۲۸۷	۰.۱۴۵۵	۰.۱۵۲۱
	۰.۷۵	۰.۰۲۱	۰.۰۹۲۷	۰.۱۲۸۵	۰.۱۳۲۴	۰.۱۵۱۴	۰.۱۵۶۳
	۱	۰.۰۲۱	۰.۰۸۳۹	۰.۱۱۶۲	۰.۱۲۰۵	۰.۱۳۸۴	۰.۱۴۴۶
		۰.۰۴۰۲	۰.۰۸۴	۰.۰۹۹۵	۰.۱۱۱۹	۰.۱۲۱۲	۰.۱۳۰۷
Fe+3 ۱ppm	۰.۲۵	۰.۰۲۷۹	۰.۰۸	۰.۰۲۹۹	۰.۱۰۲۸	۰.۱۰۹۱	۰.۱۱۶۳
	۰.۵	۰.۰۲۸	۰.۰۸	۰.۰۹۵۹	۰.۱۰۷۶	۰.۱۱۶۸	۰.۱۲۵۸
	۰.۷۵	۰.۰۲۸	۰.۰۸۱۷	۰.۰۹۷	۰.۱۰۸۴	۰.۱۱۵۶	۰.۱۲۳۱
	۱	۰.۰۲۷۹	۰.۰۸۰۳	۰.۰۹۸۳	۰.۱۱۰۶	۰.۱۱۷۸	۰.۱۲۵۹
		۰.۰۴۱۹	۰.۰۸۳	۰.۰۹۹	۰.۱۰۵۹	۰.۱۱۰۱	۰.۱۲۶۳
Cu+2 ۰.۱ppm	۰.۲۵	۰.۰۲۹۸	۰.۰۷۳۲	۰.۰۸۴۱	۰.۰۹۳۱	۰.۱۰۱۳	۰.۱۰۵۵
	۰.۵	۰.۰۲۶۹	۰.۰۷۰۶	۰.۰۸۱۱	۰.۰۸۹۹	۰.۰۹۷۵	۰.۱۰۰۳
	۰.۷۵	۰.۰۲۳۸	۰.۰۷۲۱	۰.۰۸۴	۰.۰۹۰۴	۰.۰۹۸۸	۰.۱۰۰۴
	۱	۰.۰۲۴۹	۰.۰۶۵۵	۰.۰۷۴۲	۰.۰۷۸۹	۰.۰۹۴۸	۰.۰۹۸۶
		۰.۰۲۴۵	۰.۰۶۳۹	۰.۰۹۶	۰.۰۹۹	۰.۱۱۱۴	۰.۱۱۵۴
Mn+2 ۱ppm	۰.۲۵	۰.۰۲۴۲	۰.۰۵۴۲	۰.۰۹۲۷	۰.۰۹۶۵	۰.۱۰۷۴	۰.۱۱۴۲
	۰.۵	۰.۰۲۳۹	۰.۰۵۳۶	۰.۰۹۰۶	۰.۰۹۳۸	۰.۱۰۰۴	۰.۱۰۵۷
	۰.۷۵	۰.۰۲۱۷	۰.۰۶	۰.۰۸۲۶	۰.۰۸۸۱	۰.۰۹۵۲	۰.۱۰۰۶
	۱	۰.۰۲۵۶	۰.۰۶۳۸	۰.۱۰۴۵	۰.۱۰۶۸	۰.۱۰۷۳	۰.۱۲۹۷

بحث و نتیجه گیری

اثر منفی یون‌های فلزی بر روشنی خمیر کاغذ رنگبری شده در مقایسه خمیر کاغذ رنگبری نشده به این دلیل است که یون‌های موجود در آب شیر، تشکیل کمپلکس‌های رنگی با لیگنین را تسریع می‌کنند (۸). این کمپلکس‌های رنگی بالقوه در اثر تابش نور و در حضور اکسیژن به گروه‌های رنگی تبدیل می‌شوند. به علاوه، در طی رنگبری با پراکسید هیدروژن گروه‌های عاملی جدیدی همچون رادیکال‌های فنوکسی و گروه‌های کربوکسیلی ایجاد می‌شوند که استعداد بالقوه‌ای برای تبدیل شدن به گروه‌های رنگی در حضور یون‌های فلزی را دارا هستند. تحقیقات قبلی نیز نشان داده است که مقدار این دو ساختار در طی رنگبری خمیر کاغذ مکانیکی با پراکسید قلیایی افزایش می‌یابد (۲۴). بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که ناخالصی‌های موجود در آب شیر سبب کاهش روشنی و

پایداری آن می‌گردند. به همین دلیل PC یا تغییر رنگ خمیر کاغذ تهیه شده با آب شیر مقدار بیشتری را نسبت به آب مقطر نشان می‌دهد (جدول ۱).

گلاستد و پترسون^۱ (۱۹۸۳، ۲۵)، نتیجه‌گیری نمودند که یون‌های فلزی واسطه، در فرایند شکل‌گیری رادیکال‌های فنوکسی نقش کاتالیزور را ایفا می‌کنند و به مقدار زیادی سرعت سیکل اکسیداسیون - احیا را تحت تاثیر قرار می‌دهند و سبب کاهش روشنی طی تیمارهای نوری و حرارتی می‌گردند. در طی این تحقیق پیشنهاد گردید که با کاهش pH خمیر کاغذ می‌توان تغییر رنگ ایجاد شده را کاهش داد زیرا ماندگاری یون‌های فلزی در pH‌های پایین‌تر، کمتر است (۲۴). از آنجایی که در فرایند کاغذسازی از مقادیر بسیار زیاد آب استفاده می‌شود، به دلایل اقتصادی نمی‌توان انتظار داشت که از آب مقطر در

^۱ - Gellerstedt & Pettersson

فرایند استفاده گردد، لذا برای کاهش اثر منفی یون‌های فلزی بایستی راهکار مناسبی را پیدا نمود تا علاوه بر اقتصادی بودن، کیفیت رنگ را در خمیر کاغذ ایجاد شده بهبود بخشد.

یون‌های فلزی کمپلکس‌های بسیار پایداری با ترکیبات فنلی تشکیل می‌دهند (۲۶). و ثابت‌های پایداری این ترکیبات بسیار بالاست. این ثابت‌های پایداری بالا موید این مطلب است که خمیر کاغذهای تهیه شده از چوب، به خصوص آنهایی که دارای مقدار زیاد لیگنین هستند تمایل بیشتری به واکنش با یون‌های فلزی می‌باشند (۱). از سوی دیگر، عوامل کلیت کننده همچون DTPA به دلیل داشتن مواضع واکنش‌پذیر بیشتر، ثابت‌های بسیار پایداری را با یون‌های فلزی در مقایسه با اجزای لیگنوسولوزی تشکیل

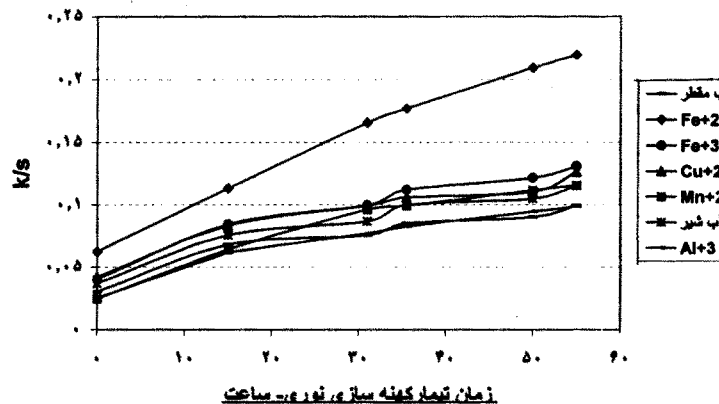
می‌دهند. به همین دلیل ثابت پایداری یون - DTPA نسبت به یون - لیگنین مقدار بیشتری را داراست (۲۶،۸). در نتیجه، شکل‌گیری کمپلکس‌های یون - DTPA از لحاظ ترمودینامیکی تعادل بیشتری را هنگامی که DTPA به خمیر یا الیاف اضافه می‌شود پیدا می‌کند و به همین دلیل چنین واکنشی پیشرفت بیشتری را در حضور یون‌های فلزی دارا می‌باشد. جدول (۳) نشان می‌دهد که روشنی کاغذ دست ساز تهیه شده با آب شیر همیشه ۲ تا ۳ واحد در مقیاس ISO از کاغذهای تهیه شده با آب مقطر کمتر است، اما با اسپری کردن محلول DTPA به کاغذها، کاهش روشنی ناشی از یون‌ها به طور کامل جبران می‌شود و روشنی افزایش می‌یابد.

جدول ۳- تاثیر افزودن DTPA بر جبران افت روشنی ناشی از حضور یون‌های فلزی در آب فرایند روشنی (ISO درصد)

نمونه	کاغذهای دست ساز تهیه شده با آب شیر و DTPA	کاغذهای دست ساز تهیه شده با آب شیر	کاغذهای دست ساز تهیه شده با آب مقطر
۱	۶۹،۵۰	۶۷،۴۴	۶۹،۲۴
۲	۶۹،۸۴	۶۷،۴۱	۶۹،۱
۳	۶۹،۴۲	۶۷،۲۷	۶۹،۲۶

نسبت جذب نور به پخش آن (K/S) برای یون‌های مختلف در زمان‌های تابش متفاوت در نمودار ۲ ترسیم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود Fe^{+2} ، اثر منفی بیشتری را بر روی روشنی خمیر کاغذهای پربازده باعث

می‌شود (۸)، و Fe^{+3} و Cu^{+2} در رده‌های بعدی قرار دارند. نتایج نشان می‌دهد که اثر آب شیر بر روشنی خمیر در حد یون‌های مختلف همچون Fe^{+3} به تنهایی است ولی Al^{+3} اثری بر کاهش روشنی در طی تابش نوری ندارد.

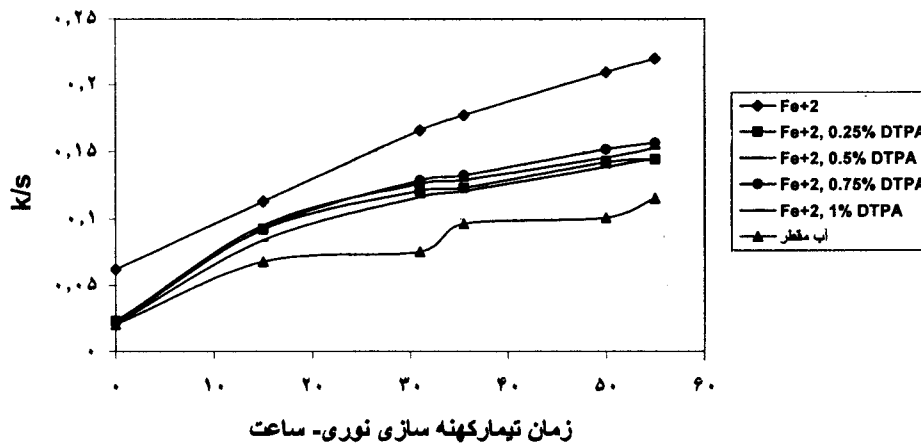


شکل ۲- نسبت k/s کاغذهای دست ساز CMP تهیه شده با محلول‌های حاوی یون‌های مختلف در اثر نور

کاهش روشنی وجود ندارد. Fe^{2+} به عنوان کاتالیزور، شکل‌گیری رادیکال‌های فنوکسی را افزایش می‌دهد و بنابراین نرخ خود اکسایش بیشتر می‌شود (۲۵). به علاوه، چرخه اکسیداسیون احیا یون‌های فلزی نیز می‌تواند سبب کاهش روشنی گردد.

شکل (۳) نشان می‌دهد که اسپری DTPA به عنوان یک عامل کلیت‌کننده به کاغذهای دست‌ساز تهیه شده با Fe^{2+} ، ۰/۳ ppm سبب افزایش پایداری روشنی (نسبت k/s) در مقایسه با نمونه شاهد می‌شود.

این نتایج با نتایج به دست آمده از محققان دیگر همچون جانسون و فورسکل^۱ (۱۹۸۹) و نی و همکاران^۲ (۱۹۹۸) تطابق کامل دارد (۸). محققان مذکور نتیجه‌گیری نمودند که یون‌های Fe^{2+} ، Fe^{3+} به دلیل تشکیل رادیکال‌های اکسیژن‌دار اثر منفی بیشتری را بر روشنی در مقایسه با یون‌های Zn^{+2} ، Mn^{+2} ، Ba^{+2} باعث می‌شوند. Fe^{2+} به راحتی به Fe^{3+} اکسید می‌شود و پتانسیل رنگزایی آن افزایش می‌یابد. همان‌طور که در شکل (۲) ملاحظه می‌گردد اختلاف قابل ملاحظه‌ای بین یون‌های Fe^{+3} ، Mn^{+2} ، Cu^{+2} و Al^{+3} آب شیر از لحاظ



شکل ۳- اثر اسپری DTPA بر پایداری روشنی (نسبت k/s) کاغذهای دست‌ساز CMP حاوی یون‌های Fe^{2+}

شدن این سیکل بسته می‌شود. به این ترتیب کمپلکس‌هایی بین DTPA و یون‌های فلزی با ظرفیت‌های مختلف ایجاد می‌شود (۸) اثر اسپری نمودن DTPA بر برگشت رنگ طی تیمار نوری کاغذهای دست‌ساز ساخته شده با محلول‌های حاوی یون‌های فلزی مختلف در جدول (۲) نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود استفاده از DTPA بر کاغذهای ساخته شده با آب حاوی ناخالصی سبب پایداری قابل ملاحظه روشنی می‌شود و مقدار بهینه مصرف DTPA در حدود درصد ۰/۵ می‌باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهند که Al^{3+} اثر منفی زیادی بر روشنی ندارد نتایج تحقیقات دیگر نیز موید این مطلب است (۸).

این پدیده به این صورت توضیح داده می‌شود که خمیر CMP رنگ‌بری شده حاوی یون‌های فلزی مضر است که می‌توانند سبب زرد شدن خمیر گردند. اسپری DTPA سبب کنترل یون‌های آهن ناشی از آب فرایند می‌شود و در حضور آن:

(۱) کمپلکس‌های ایجاد شده بین DTPA و یون‌های فلزی آنچنان پایدار و محکم است که باعث متوقف شدن اثر کاتالیتیکی آنها می‌شود (۸ و ۲۷).

(۲) یون‌های فلزی در فرایند خوداکسایشی پدیده زرد شدن نور، نقش کاتالیزور را ایفا می‌کنند و به طور دائم اکسید و احیا می‌شوند. DTPA به وسیله فراهم نمودن یک موقعیت اکسایش بهتر، پایدارتر و قابل دسترس تر سبب مختل

^۱- Janson & Forsskahl

^۲- Ni et al.

توضیح داده می‌شود. نتایج نشان داد که اسپری کردن DTPA بر سطح کاغذهای دست‌ساز سبب کاهش قابل ملاحظه مقدار تغییر رنگ می‌شود. اضافه نمودن محلول DTPA اثر کاتالیز کنندگی یون‌های فلزی در طی تیمار نوری را کاهش یا متوقف می‌کند.

این مطالعه نشان داد که کاهش روشن در اثر یون‌های فلزی موجود در آب شیر یا آب فرایند می‌تواند حداقل ۳ تا ۴ درصد در مقیاس ISO باشد. اثر منفی یون‌های فلزی بر روشنی به دلیل اثر کاتالیز کنندگی آنها در فرایند زرد شدن نوری است. این نتایج به وسیله شکل‌گیری کمپلکس‌های رنگی بین گروه‌های عاملی لیگنین و یون‌های فلزی

منابع

- 1-Forsskhl, I., 2000. Papermaking Science and Technology Series, Book 3, Forest Product Chemistry: Fapet Oy Pub. Findland.
- 2-Dick R.H., D. H. Andrews, 1965. The Bleaching of Groundwood Pulp with Peroxide. The Influence of Certain Metals on Bleaching Reponse, Pulp Paper Canada Mag., 62(3): T201
- 3-Ghosh, A., Y. Ni, 1998. Metal Ion to Lignin Complexes and Their Relationship to the Brightness of Bleached Mechanical Pulps, Journal of Pulp and Paper Science, 24(1): 26
- 4-Heitner, C., 1993. Light-Induced Yellowing of Wood-Containing Papers. An Evaluation of the Mechanism, Chap.1, Photochemistry of Lignocellulosic Materials, ACS Symp. Series 531, C. Heitner and J.C. Scaiano, Eds., Washington DC
- 5-Ni Y., Z. Li & A.R.P. Van Heiningen, 1997. Minimization of the Brightness Loss Due to Metal Ions in Process Water for Bleached Mechanical Pulps, Pulp Paper Canada Mag., 98(10): T396
- 6-Cole B. J. W., K.V. Sarkanen, 1987. Bleaching and Brightness Stabilization of High-Yield Pulps by Sulphur-Containing Compounds, Tappi Journal, 70(11): 117
- 7-Schmidt J.A., C. Heitner, 1991. Light-Induced Yellowing of Mechanical and Ultra High Yield Pulps. Part 1. Effect of Methylation, NaBH₄ Reduction and Ascorbic Acid on Chromophore Formation, Journal of Wood Chemistry and Technology, 11, 4, 397-418
- 8-Ni Y., A. Ghosh, Z. Li, C. Heitner & P. McGarry, 1998. Photo-stabilization of Bleached Mechanical Pulps with DTPA Treatment, Journal of Pulp and Paper Science, 24(8): 259
- 9-Janson J., I. Forsskahl, 1989. Color Changes in Lignin-Rich Pulps on Irradiation by Light, Nordic Pulp Paper Research Journal, 3(4): 197
- 10-Gupta V.N., D.B. Mutton, 1969. Use of Sequestering Agents in Deionization and Hydrosulohite Bleaching of Ground wood, Pulp Paper Canada Mag., 70(6): T174
- 11-Gupta V.N., 1970. Effect of Metal Ions on Brightness, Bleachability and Colour Reversion of Groundwood, Pulp Paper Canada Mag., 71(18): T391
- 12-Kutney G.W., 1986. The Bleaching Action of Thiols on Mechanical Pulps, Journal of Pulp and Paper Science, 12(4) J129
- 13-Daneault C., S. Robert, J. Levesque, 1991. The Prevention of Light-Induced Yellowing of Paper: The Inhibition of Reversion by Mercaptans of TMP and CTMP Pulp from Balsam Fir (*Picea mariana*), Journal of Pulp and Paper Science, 17(6):J187
- 14-Cook C.M., X. Pan, & A.J. Ragauskas, 1996. Brightness Reversion of Mechanical Pulps. VII. Photo-Stabilization Studies of Thiol Additives for Lignocellulosic Materials, Journal of Wood Chemistry and Technology, 16(3): 327
- 15-Cole B.J.W, C. Zhou & R.C. Fort, 1996. The Bleaching and Photo-Stabilization of High Yield Pulps by Sulphur Compounds. I. Reaction of Thioglycerol with Model Quinones. Journal of Wood Chemistry and Technology, 16(4): 381
- 16-Pan X., A.J. Ragauskas, 1995. Brightness Reversion of Mechanical Pulps. Part IV: A Study on the Action of Thiols and Disulphides on Hardwood CTMP", Journal of Pulp and Paper Science, 21(1): J25

- 17-Leary G. J., 1968. The Yellowing of Wood by Light: PartII ,Tappi Journal, 51(6): 257
- Lin S. Y. , K.P. Kringstad, 1970. Stabilization of Lignin and Lignin Model Compounds to Photo-Degradation, Tappi Journal, 53(9): 1675
- 18-Tschirner U. , C. W. Dence, 1988. Attempts to Photo-Stabilize Norway Spruce TMP by Chemical Modification, Paperi Ja Puu, 36(4): 338
- 19-Giertz H. W., 1945. The Yellowing of Pulp, Svensk Papperstidn, 48 (13): 317(1945).
- Kubelka P., 1948. New Contribution to the Optics of Intensity Light-Scattering Materials, Journal of Optic American Society, 38(4): 448.
- 20-Walling C., 1975. Fenton's Reagent Revisited, Accounts Chemistry Research, 8:125
- 21-Gellerstedt G., B. Pettersson and S. Sundin, 1983. Light-Induced and Heat-Induced Yellowing of Mechanical Pulps, Svensk Papperstidn, 86: 157-163
- 22-Gellerstedt G., B. Pettersson, 1980. Auto-Oxidation of Lignin, Svensk Papperstidn, 83:314
- 23-Smit R. M., A. E. Martell, 1977. Critical Stability Constants: Other Organic Ligands.Vol. 3, New York: Plenum Publishing Corp., 200 pp
- 24-Paulsson M., Simonson R. & Westermark U., 1998. Chemical Modification of Lignin-Rich Paper; Nordic Pulp Paper Research Journal, 11, 132-142.

Effect of Metal Ions on the Optical Properties of Chemomechanical Pulp of Hardwoods Species

S.A. Mirshokraie¹

A. Abdulkhani²

Abstract

The effect of transition metal ions on optical properties of hydrogen peroxide bleached chemomechanical pulp of a mixture of northern Iran hardwoods was studied. Handsheets were made using deionized water, tap water and water containing Al^{+3} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+3} , Fe^{+2} ions. Also, the effect of DTPA spray on minimizing the impact of these metal ions in the processing water on brightness as well as its stability both before and after accelerated photo aging was investigated. The results indicated that brightness loss due to metal ions is as high as 4-5 points. It was also shown that using DTPA in small amounts could recover the brightness that was lost due to the presence of transition metal ions.

Keywords: Chemomechanical pulp, Transition metal ions, Tap water, Peionized water, Yellowing, DTPA, Accelerated aging.

¹- Associate Professor, Chemistry Department, Payame Noor University (E-mail: Mirshokr@pnu.ac.ir)

²-M. Sc Student of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran